

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-228392

(43)公開日 平成6年(1994)8月16日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 25/16	L E K	9166-4 J		
33/12	L J A	7921-4 J		
	L J B	7921-4 J		
51/00	L K S	7308-4 J		
69/00	L P P	9363-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平5-18893	(71)出願人	000006644 新日鐵化学株式会社 東京都中央区銀座5丁目13番16号
(22)出願日	平成5年(1993)2月5日	(71)出願人	000006655 新日本製鐵株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番3号
		(72)発明者	田中 利昌 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(72)発明者	齋藤 圭一 神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日本製鐵株式会社先端技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 椎名 勝 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 真珠光沢を有する樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】真珠光沢を有し、機械的物性の優れた樹脂組成物を提供すること。

【構成】(A)メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体と(B)ポリカーボネート並びに(C)コア・シェル型のアクリルゴムを、その配合割合が重量比で(A)/(B)=1~99/99~1、(C)/(A)+(B)=1~40/99~60なる関係を満足するよう混合してなる樹脂組成物。

【効果】本発明の真珠光沢を有する樹脂組成物は、既存の真珠光沢樹脂組成物に比べて耐熱性や耐衝撃性および機械的物性のバランスに優れており、装飾品や他の雑貨類のみならず、耐熱性、耐衝撃性が要求される種々の工業製品、例えば電気機器の部品やハウジング、各種事務機、複写機の部品やハウジング、自動車部品などの成形材料として有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体と(B) ポリカーボネート並びに(C) コア・シェル型のアクリルゴムを混合してなる樹脂組成物であって、その配合割合が重量比で(A)/(B)=1~99/99~1、(C)/(A)+(B)=1~40/99~60なる関係を満足することを特徴とする真珠光沢を有する樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、真珠光沢を有する新規な樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムからなる耐熱性と耐衝撃性および機械的物性のバランスに優れ、真珠光沢を有する新規な樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、芳香族ポリカーボネート、特にビスフェノールA-ポリカーボネートとポリメタクリル酸メチルとのポリマーブレンドは真珠光沢を有する樹脂成形品を与えることが知られており、例えば、特公昭43-13384号公報、特公昭47-16063号公報、特開昭53-1246号公報あるいはUSP4045514号明細書に記載されている。しかしながら、このような樹脂組成物は、その外観が極めて特異的なものであって、広範な用途に用いるのに適したものであるにもかかわらず、何れもその耐熱性や耐衝撃性が十分でないために、装飾品やその他の雑貨類などにその用途が制限されている。

【0003】ところで、この種のポリカーボネートとポリメタクリル酸メチルのポリマーブレンドにおける耐熱性を改善するために、従来においてもいくつかの提案がなされている。例えば、特開昭56-28233号公報によれば、ポリカーボネートとスチレン-メタクリル酸メチル共重合体とのブレンドに、第三成分として多段重合体を加え、これによって樹脂組成物の耐熱性を改善する試みが行なわれているが、この場合には、真珠光沢が失われる結果となっている。また、特開昭56-28234号公報や特開昭56-28240号公報においても同様の報告がなされている。更に、特開平2-284949号公報においてメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートとのブレンドによって真珠光沢を保持したまま耐熱性の向上を果たしているが、耐衝撃性の面では十分ではない。このように、従来において、ポリカーボネート樹脂をもとに得られるポリマーブレンドにおいて、美麗な真珠光沢を有すると同時に、耐熱性と耐衝撃性および機械的物性の優れた物性バランスを有する樹脂組成物は得られていない。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者ら

は、真珠光沢を有するだけでなく、優れた耐熱性と耐衝撃性および機械的物性の優れた物性バランスを有する樹脂組成物を開発するために検討した結果、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムの溶融混練物が、真珠光沢を損なうことなく優れた耐熱性と耐衝撃性および機械的物性の優れた物性バランスを有する樹脂であることを見出し、本発明を完成した。従って、本発明の目的は、美麗な真珠光沢を有すると同時に、優れた耐

10 熱性と耐衝撃性および機械的物性の優れた物性バランスを有する樹脂組成物を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、(A) メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体と(B) ポリカーボネート並びに(C) コア・シェル型のアクリルゴムを混合してなる樹脂組成物であって、その配合割合が重量比で(A)/(B)=1~99/99~1、(C)/(A)+(B)=1~40/99~60なる関係を満足することを特徴とする真珠光沢を有する樹脂組成物である。

【0006】以下に本発明を詳細に説明する。本発明で用いられる(A) メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体は、塊状重合、溶液重合、乳化重合あるいは懸濁重合のいずれの方法で重合したものでもよいが、好ましくは共重合体中に不純物が混入しない塊状重合が用いられる。また、重合時に有機過酸化物、アゾ化合物を重合開始剤として使用する開始剤重合、開始剤を用いない熱重合のいずれの方法で重合したものでもよく、分子量を調節するためにアルキルメルカプタンのような連鎖移動剤を適量添加することも可能である。また、共重合体の粘度が高い場合には、粘度を低下させるため少量の溶媒を添加して重合を行うことも可能である。この場合、溶媒としては通常のラジカル重合で使用されている不活性溶媒が好ましく、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等が用いられる。

【0007】このメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体としては、重量平均分子量が3万~20万のものを使用することができるが、好ましくは6万~12万のものがよい。この重量平均分子量が3万より小さいと、機械的強度が発現せず、反対に、20万を越えると成形加工時の流動性に劣るだけでなく、熱分解が起こりやすくなる。また、この共重合体の組成は、 $\alpha$ -メチルスチレン単位が10~40mol%、メタクリル酸メチル単位が60~90mol%であるのが好ましく、より好ましくは $\alpha$ -メチルスチレン単位が15~25mol%、メタクリル酸メチル単位が75~85mol%であるのがよい。 $\alpha$ -メチルスチレン単位が10mol%未満であると十分な耐熱性が得られず、40mol%を越えると成形加工時に熱分解を起こしやすくなる。

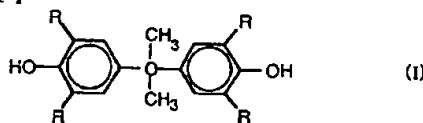
40 【0008】なお、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートとのブレンドによって得られる樹脂組成物の組成は、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が1~40mol%、ポリカーボネートが60~90mol%である。この組成は、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が10~40mol%、メタクリル酸メチル単位が60~90mol%であるのが好ましく、より好ましくはメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が15~25mol%、メタクリル酸メチル単位が75~85mol%であるのがよい。 $\alpha$ -メチルスチレン単位が10mol%未満であると十分な耐熱性が得られず、40mol%を越えると成形加工時に熱分解を起こしやすくなる。

50 【0009】なお、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とコア・シェル型のアクリルゴムとのブレンドによって得られる樹脂組成物の組成は、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が1~40mol%、コア・シェル型のアクリルゴムが60~90mol%である。この組成は、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が10~40mol%、メタクリル酸メチル単位が60~90mol%であるのが好ましく、より好ましくはメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体が15~25mol%、メタクリル酸メチル単位が75~85mol%であるのがよい。 $\alpha$ -メチルスチレン単位が10mol%未満であると十分な耐熱性が得られず、40mol%を越えると成形加工時に熱分解を起こしやすくなる。

チレン共重合体には、その性質を保持する限りにおいて、その構成単位として少量の第三成分（スチレン、無水マレイン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、N-フェニルマレイミド、N-フェニルメタクリルアミド、メタクリル酸、アクリル酸、アクリル酸エステル類であるアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸エステル類であるメタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル）が入ってもよい。

【0009】

【化1】



【0010】本発明で使用する（B）ポリカーボネートとしては、上記一般式（I）（但し、式中Rは水素原子、ハロゲン原子または低級アルキル基を示す）で表わされるビスフェノールAまたはその誘導体より製造されるが、この一般式（I）において、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素およびヨウ素などがあるが、好ましくは塩素であり、また、低級アルキル基としてはメチル基やエチル基が好ましい。このようなポリカーボネートは、ビスフェノールAあるいはその誘導体とホスゲンとを反応させたホスゲン法や、ビスフェノールAあるいはその誘導体とジフェニルカーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法などの公知の方法で行なうことができる。更に、本発明で使用することのできるこの種のポリカーボネートは市販されており、これを使用することもできる。このポリカーボネートの好ましい重量平均分子量は2万～5万である。

【0011】本発明で使用する（C）コア・シェル型のアクリルゴムはコア部がアクリル酸エステルの重合体を主成分としたもので、例えばアクリル酸エステル単量体と少量の架橋性単量体を重合させた、ガラス転移温度が-30°C以下のゴム状ポリマーなどが挙げられる。このアクリル酸エステル単量体としては炭素数が1～12個、より好ましくは2～8個のアルキル基を有するものが用いられる。また、架橋性単量体としては、ブチレングリコールジアクリレート、ヘキサンジアクリレート等の2個以上の二重結合を有する化合物が挙げられる。更に、アクリル酸エステルと共重合可能な単量体、例えばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル等をアクリル酸エステルに共重合させたものも使用できる。

【0012】一方、シェル部は硬質の重合体からなり、例えば、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体等が挙げられる。コア部がこのアクリルゴム中に占める割合は、50～95重量%である。コア部の割合が50重量%未満では、得られる粗成物の耐衝撃性が良くなく、95重量%を超えると耐熱性が低下し好ましくない。また、このコア・シェル型のアクリルゴムの平均粒径は0.02～1.0ミクロンである。平均粒径が前記範囲を外れると、耐衝撃性が良くない。

【0013】（A）メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体と（B）ポリカーボネートおよび（C）コア・シェル型のアクリルゴムとの混合割合は重量比で（A）/（B）=1～99/99～1、（C）/（A）+（B）=1～40/99～60なる関係を満足する必要があり、好ましくは（A）/（B）=20～80/80～20、（C）/（A）+（B）=2～30/98～70である。また、その混合方法は、公知の種々の方法が適用できるが溶融混練が好ましい。溶融混練に使用する混練機は、ロール、バンバリミキサ等の各種インテナーミキサ、各種スクリュ式押出機、その他のミキサである。溶融混練法によりブレンドを行う場合、混練温度は両樹脂のブレンド比率や共重合体の共重合組成により異なるが、200～300°Cで行われ、好ましくは220～280°Cで行われる。混練温度が200°Cより低いとポリカーボネートとメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体の流動性が低く成形加工性に劣り、300°Cを越えるとメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体の熱分解、又は着色が生じ易くなる。溶融混練時間は0.5～20分で行われるが、好ましくは1～10分、さらに好ましくは3～5分である。この溶融混練時間が0.5分より短いと混練が十分でなく20分を越えると熱分解や着色が顕著になる。

【0014】また、本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要とする性質を損なわない範囲において種々の添加剤を添加することもできる。この添加剤としては、例えば、抗酸化剤としてn-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等のヒンダードフェノール系化合物や、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト等のホスファイト系化合物や、テトラキス[メチレン-3-(ドデシルチオ)プロピオネート]メタン等のチオエーテル系化合物を挙げることができ、難燃剤としてテトラプロモビスフェノールA、デカプロモジフェニルオキサイド等の臭素系化合物を挙げることができ、帶電防止剤としてエレクトロストッパシリーズ〔花王(株)製〕、ダスバーシリーズ〔ミヨシ油脂(株)製〕、TB-123、TB-128〔松本油脂製薬(株)製〕等を挙

げることができる。さらにはベンゾトリアゾール系化合物のような紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系化合物のような光安定剤も必要に応じて用いることができる。また各種改良剤、離型剤、及び染料や顔料等も添加可能である。

## 【0015】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明を具体的に説明する。なお本発明は実施例、比較例により限定されるものではない。以下の実施例及び比較例において、ポリカーボネートとしては三菱化成（株）製のノバレックス7025Aを、ポリメタクリル酸メチルとしては三菱レーヨン（株）製のアクリベットMFをそしてコア・シェル型のアクリルゴムとしては武田薬品工業（株）製のスタフィロイドIM101を用いた。また、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体は以下のようにして合成したものを使用した。反応容器中に $\alpha$ -メチルスチレンとメタクリル酸メチルを仕込み、重合開始剤としてバーカドックス12【化薬アクゾ（株）製】を添加した。これを重合させ、得られた反応生成物と未反応モノマー混合液をクロロホルムで希釈した後、メタノール中に投入し、未反応モノマーを除去した。モノマーを除去したものをおろ過し、乾燥することで粉末状の共重合体を得た。得られた共重合体に、抗酸化剤としてn-オクタデシル-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネートを添加した。メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型アクリルゴムの溶融混練と射出成形は、ミニマックス射出成形機【カスタムサイエンティフィックインストルメント社製】を用いて行った。

【0016】また、成型品の物性評価は以下のように行った。

## (1) 引張強度・弾性率

メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムを260°Cで溶融混練、射出成形により直径1.6mm、長さ7.5mmのロッド状試験片を製造し、引張試験機として島津製作所（株）製オートグラフを使用して引張\*

表 1

\*試験を行なった。

## (2) アイソット衝撃試験

ASTM 規格 D-256に従って、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムを260°Cで溶融混練、射出成形により成形品を成形し、1/8インチ、ノッチ付きアイソット衝撃試験を行なった。

## (3) ビカット軟化温度

ASTM 規格 D-1525に従って、メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムを260°Cで溶融混練、射出成形により成形品を成形し、ビカット軟化温度を測定した。

## 【0017】実施例1~3

メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートおよびコア・シェル型のアクリルゴムを下記に示す配合比で溶融混練して、試験片を成形し引張試験、アイソット衝撃試験及びビカット軟化温度を測定した。

20 配合比 (PC/MS $\alpha$ /IM101:重量比)

実施例1 49/49/2

実施例2 47.5/47.5/5

実施例3 45/45/10

## 【0018】比較例1

メタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体とポリカーボネートを1対1の割合で溶融混練して、試験片を成形し引張試験、アイソット衝撃試験及びビカット軟化温度を測定した。

## 比較例2

30 ポリメタクリル酸メチルとポリカーボネートを1対1の割合で溶融混練して、試験片を成形し引張試験、アイソット衝撃試験及びビカット軟化温度を測定した。実施例および比較例の測定結果を表1に示す。なお、PCはポリカーボネート、MS $\alpha$ はメタクリル酸メチル- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、IM101はコア・シェル型のアクリルゴム、およびPMMAはポリメタクリル酸メチルを表わす。

## 【0019】

## 【表1】

	引張強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	引張弾性率 (kgf/cm <sup>2</sup> )	アイソット衝撃 値 (kgf-cm/cm)	ビカット軟化 点 (°C)	真珠光沢
実施例1	820	19.800	5.5	149	◎
実施例2	770	19.900	6.5	147	◎
実施例3	890	17.500	12.8	145	◎
比較例1	850	20.000	3.3	150	◎
比較例2	700	18.800	2.6	126	○

注1) : MS $\alpha$ の替わりにPMMAを使用した。

## 【0020】

※50※【発明の効果】以上述べたように、本発明の真珠光沢を

有する樹脂組成物は、既存の真珠光沢樹脂組成物に比べて耐熱性や耐衝撃性および機械的物性のバランスに優れおり、装飾品や他の雑貨類のみならず、耐熱性、耐衝撃性が要求される種々の工業製品、例えば電気機器の部

品やハウジング、各種事務機、複写機の部品やハウジング、自動車部品などの成形材料として極めて有用である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 山岡 育郎

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日  
本製鐵株式会社先端技術研究所内

(72)発明者 木村 正生

神奈川県川崎市中原区井田1618番地 新日  
本製鐵株式会社先端技術研究所内